Ueber die

Einwirkung von Brom und Salpetersäure

auf Thiophensulfonsäuren

und einige

Condensationsprodukte des Thiophens.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Georg Marienhagen

aus

Goslar a. H.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0067

Bei dem Vergleiche der Eigenschaften des Thiophens und seiner Derivate mit denen des Benzols treten auffallende Analogieen und Verschiedenheiten hervor.

Aehnlich dem Benzol lässt sich das Thiophen[1] in verschiedenen Derivaten perhydriren, indem es noch 4 Wasserstoffatome aufnimmt; auch ist ein Tetrachloradditionsprodukt des Perchlorthiophens bekannt. Es unterscheidet sich im Allgemeinen durch seine grössere Reactionsfähigkeit vom Benzol. In seinem Verhalten gegen Halogene, rauchende Salpetersäure und conc. Schwefelsäure stimmt es mit diesem vollkommen überein, indem es ganz die entsprechenden Verbindungen liefert.

Die Thiophenhomologen sind denen des Benzols durchaus ähnlich und lassen sich ebenfalls nach der Synthese von Fittig darstellen. Während sie gegen Oxydationsmittel ein gleiches Verhalten zeigen, also die entsprechenden Säuren geben, zeigen sie ein abweichendes Verhalten gegen Halogene, speciell Chlor in der Siedehitze, indem dasselbe nicht in die Seitenkette, sondern auch in den Ring tritt. Die Dar-

[1]) V. Meyer, Thiophengruppe.

stellung der Alkohole lässt sich daher nur auf Umwegen erreichen und zwar durch Reduction des entsprechenden Aldehyds. Dieser konnte bislang nur synthetisch aus Thiophenglyoxylsäure gewonnen werden und zeigt insofern ein abweichendes Verhalten von der Darstellung des Benzaldehyds. Mit demselben stimmt er in den gebräuchlichen Aldehydreactionen überein und condensirt sich ebenfalls mit aromatischen Basen und Phenolen zu Farbstoffen, sowie mit Fettsäuren zu ungesättigten Säuren. Die Ketone des Thiophens geben Oxime und Hydrazone und lassen sich ganz entsprechend aus den Säurechloriden nach der Reaction von Friedel und Krafft darstellen. Die Thiophencarbonsäure kann man ebenfalls analog der Benzoësäure nach der Methode von Wurtz erhalten. Auch kann man durch die entsprechenden Reactionen das Säurechlorid und Säureamid darstellen; das Nitril lässt sich hinwiederum aus dem Säureamid mit Phosphorpentasulfid gewinnen und in alkoholischer Lösung durch Chlorwasserstoff in den salzsauren Imidoäther und dann in den Oximidoäther überführen.[1] In diesen Reactionen zeigt es Uebereinstimmung mit dem Benzonitril. Dagegen existiren 2 stereoisomere Aethylbenzhydroxamsäuren' vom Thiophen nur eine.[2]

Ebenso ist es trotz zahlreicher Versuche[3] noch nicht gelungen, ein Phenol aus dem sulfonsauren Salze

---

[1]) Ber. 25, 1311,
[2]) Ber. 25, 27.
[3]) V. Meyer.

mittelst Kalischmelze darzustellen, während sich bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Thiophenin ein Nitrothienol bildet, indem bei gleichzeitiger Nitrirung die Amidogruppe selbst in der Rälte gegen Hydroxyl ersetzt wird. In diesen Reactionen zeigt das Thiophen ein sehr abweichendes Verhalten von denen des Benzols.

Das Thienylsulfhydrat lässt sich hingegen analog dem Phenylsulfhydrat aus sulfinsaurem Zink darstellen.

Auch Phosphorverbindungen des Thiophens[1] sind bekannt, welche sich in ihren Darstellungsmethoden durchaus an diejenigen der Benzolderivate anschliessen. So z. B. entsteht Thiophenchlorphosphin beim Durchleiten von Phosphortrichlorid und Thiophen durch ein glühendes Porzellanrohr. Dieser Körper addirt Chlor unter Bildung des Tetrachlorphosphins. Durch Zersetzen dieser Chloride mit Wasser entstehen die Thiophen-Phosphinige und Phosphin-Säure. Auch ein Oxychlorid ist bekannt. Das Thienyldiäthylphosphin ensteht analog dem Diäthylphenylphosphin aus Zinkäthyl und Thiophenchlorphosphin und lagert auch Jodmethyl an. Nur die Darstellung von Trithienylphosphin aus Jodthiophen-Phosphortrichlorid und Natrium in ätherischer Lösung gelang nicht, geht also nicht so glatt wie beim Benzol.

Auch in pyrogener Hinsicht[2], z. B. bei der Di-

---

1) Ber. 25, 1514.

2) V. Meyer.

thienylbildung hat das Thiophen Aehnlichkeit mit dem Benzol.

Während Sulfurylchlorid[1] bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe entweder chlorirend wirkt oder ein Säurechlorid bildet, entsteht bei der Einwirkung auf Thiophen neben Monochlorthiophen ein Dichlor- und Trichlor-Dithienyl.

Condensations-Reactionen des Thiophens werden weiter unten beschrieben, nachstehend sind im Anschluss an entsprechende Benzolreactionen die Einwirkungen von Brom auf Thiophensulfonsäuren abgehandelt.

---

[1]) Ber. 26, 2940.

Durch die Einwirkung von Brom auf aromatische Sulfonsäuren hat Kelbe bekanntlich gebromte Kohlenwasserstoffe erhalten, wie er durch verschiedene Versuche[1] bewies. Es wurde also die Sulfonsäuregruppe[2] unter Mitwirkung von Wasser durch Brom verdrängt, indem Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure entstanden. Ueber die Einwirkung von Brom auf thiophensulfonsaures Natrium liegt von A. Töhl und K. Schultz[3] eine Beobachtung vor. Es wurde bei diesem Versuche kein Oel, also kein mono- oder dibromirtes Thiophen erhalten, sondern nur ein weisses Pulver, welches jedoch nicht näher untersucht war. Augenscheinlich war der Versuch nicht von dem erwünschten Erfolge begleitet.

Bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf geschmolzenes Tribromthiophen hatte J. Rosenberg[4] eine Dibromthiophendisulfonsäure erhalten; in diesem Falle hatte also die rauchende Schwefel-

---

[1]) Ber. 19, 1546a. Ber. 15, 39a. Ber. 19, 2137b.
[2]) Annalen 210, 48.
[3]) Ber. 27, 2834.
[4]) Ber. 18, 1774.

säure ein Bromatom aus dem Molekül verdrängt und eine Sulfonsäuregruppe dafür eingeführt.

Nach diesen Resultaten erschien es sehr unwahrscheinlich, im Thiophen-Molekül die Sulfonsäuregruppe durch Brom zu verdrängen, da vermuthlich erstere im Molekül fester gebunden war. — Auf Veranlassung von Herrn Professor Töhl habe ich deshalb die Einwirkung von Brom auf thiophensulfonsaures und dibromthiophensulfonsaures Natrium untersucht und nachstehend näher beschrieben.

Auch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf dibromthiophensulfonsaures Natrium ist mit in den Kreis der Versuche gezogen worden.

Ueber die Einwirkung von Brom auf thiophensulfonsaures Natrium.

Zu einer wässerigen Lösung einer abgewogenen Menge thiophensulfonsauren Natriums wurde unter Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade eine Lösung von Brom in Salzsäure tropfenweise hinzugefügt. In Folge des Zusatzes von 2, 4, ja noch von 5 Atomen Brom schied sich ein fein vertheiltes Oel ab, welches sich allmählich zu Boden setzte.

Nach der Einwirkung des 6. Brom-Atoms schied sich ein fester Körper ab, bis schliesslich nach weiterem Zusatz keine Abscheidung mehr erfolgte. Die Lösung wurde nun mit Wasserdampf behandelt; das Oel wurde zuerst übergetrieben, während sich der feste Körper schon im Kühler ausschied.

Das Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Das Thermometer stieg schnell bis auf 185°, dann langsam bis ca. 230°, zwischen welchen Temperaturen der grösste Theil des Oeles überging. Zuletzt stieg das Thermometer bis 250°, bei welcher Temperatur nur wenige Tropfen übergingen. Die qualitative und physikalische Untersuchung der Fraction von 185—230° führte zu der Ansicht, dass sich Dibromthiophen, welches bei 210° siedet, gebildet habe. Zur weiteren Bestätigung suchte ich dasselbe in Tetrabromthiophen überzuführen. Eine Lösung von Brom in Essigsäure liess man auf das Oel bei 60° einwirken und dann 24 Stunden stehen. Das überschüssige Brom wurde verdampft und der Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Derselbe schmolz bei 112° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des Tetrabromthiophens.

Das feste Reactionsprodukt wurde aus Alkohol in glänzenden Spiessen krystallisirt erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 112°. Es war allem Anscheine nach Tetrabromthiophen, wie auch die nähere Untersuchung bestätigte. Da eventuell Dithienylbildung vermuthet wurde, so liess man überschüssiges Brom in essigsaurer Lösung auf den Körper unter mehrstündigem Erwärmen einwirken. Das Produkt zeigte keine Veränderung; der Schmelzpunkt blieb bei 112°, während Perbromdithienyl bei 255° schmilzt. Die quantitative Ausbeute an Dibrom- und Tetrabrom-Thiophen ergab, dass etwa aus einem Drittel des

angewandten Salzes die Sulfonsäuregruppe verdrängt war.

Der Rückstand der ursprünglichen Lösung enthielt organisches Salz und primäres Natriumsulfat. Nachdem das Letztere mit Baryumcarbonat ausgefällt war, wurde ein Theil des Filtrates mit conc. Salzsäure einige Stunden im Rohr auf 200° erhitzt, um von noch vorhandener Thiophensulfonsäure die Sulfonsäure-Gruppe abzuspalten. In der That wurde dieselbe als Baryumsulfat nachgewiesen. Die Untersuchung ergab also, dass der Rückstand ausser anorganischem Salze noch Thiophensulfonsäure resp. bromirte enthielt.

Der Verlauf der Gesammtreaction war darnach etwa folgender:

Aus einem Drittel des Salzes wurde die Sulfonsäure-Gruppe verdrängt, und zwar bildete sich ein Theil Dibromthiophen wahrscheinlich unter gleichzeitigem Eintritt zweier Bromatome, ferner ein Theil Tetrabromthiophen. Dithienylbildung fand nicht statt. Der andere Theil des Salzes blieb unangegriffen resp. wurde bromirt.

Der Vorgang kann auch durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden.

$$C_4H_3SSO_3Na + H_2O + 2\,Br_2 =$$

$$C_4H_2Br_2S + SO_2\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix} + 2\,HBr.$$

$$C_4H_2Br_2S + Br_2 = C_4Br_4S + 2\,HBr.$$

Ueber die Einwirkung von Brom auf dibromthiophensulfonsaures Natrium.

Dibromthiophen wurde zunächst nach der gewöhnlichen Methode[1] dargestellt. Da jedoch die Ausbeute sehr gering war, wurde eine neue Methode angewandt, welche ein günstigeres Resultat lieferte.

Man läst eine Lösung von 190½ gr Brom in 350 ccm Eisessig aus einem Scheidetrichter in etwa 1½ Stunden tropfenweise auf 50 gr Thiophen, in 250 ccm Eisessig gelöst, einwirken, während man letztere durch Eiswasser kühlt und fortwährend schüttelt. Im Uebrigen verfährt man wie gewöhnlich. Auf diese Weise verhindert man die Bildung von Tri- unb Tetra-Bromthiophen. Ebenfalls entsteht kein Monobromthiophen, höchstens bildeten sich wenige Tropfen. Die Ausbeute war eine recht gute und betrug 77 %.

Die Sulfonsäure wurde wie gewöhnlich dargestellt und aus dem Baryum-Salz das Natrium-Salz gewonnen.

Zur Identificirung wurde das dibromthiophensulfonsaure Natrium in das Sulfochlorid und darauf in das Sulfamid übergeführt. Durch die Schmelzpunktbestimmung desselben wurde der Körper als das gewünschte Produkt nachgewiesen.

Auf eine wässrige Lösung einer abgewogenen Menge dibromthiophensulfonsauren Natriums liess man unter Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade eine Lösung von Brom in Salzsäure

[1]) Ber. 16, 1472.

tropfenweis einwirken. Es schied sich dieses Mal kein Oel sondern schon in der Kälte ein festes Produkt ab.

Ein zweites Molekül Brom reagirte erst nach dem Erwärmen, bis schliesslich auf weiteren Zusatz von Brom keine Abscheidung meht erfolgte. Das Reactionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben und aus Alkohol umkrystallisirt. Ein Theil wurde mit überschüssigem Brom in Eisessiglösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, um es zu perbromiren. Der Körper wurde wieder umkrystallisirt und sein Schmelzpunkt untersucht. Derselbe lag bei 112°, während der Schmelzpunkt von Perbromdithienyl bei 255° liegt. Dithienylbildung konnte also nicht stattgefunden haben. Der Körper war durch die Einwirkung von Brom nicht mehr verändert; nach eingehender Untersuchung erwies sich derselbe als Tetrabromthiophen.

Im Rückstande der ursprünglichen Lösung konnte die abgespaltene Sulfonsäuregruppe als Baryumsulfat nachgewiesen werden: ferner enthielt derselbe noch organisches Salz, aus welchem man durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 200° die Sulfonsäuregruppe abspalten und als Baryumsulfat nachweisen konnte. Das Resultat der Reaction lässt sich kurz folgendermassen zusammenfassen.

„Aus einem Theile des Salzes wurde die Sulfonsäuregruppe verdrängt und zwar bildete sich Tetrabromthiophen, wohl auch unter gleichzeitigem Eintritt zweier Brom-Atome. Tribromthiophen hatte sich

nicht gebildet, und ebenfalls war keine Dithienylbildung eingetreten. In dem übrigen Theile des Salzes war die Sulfonsäuregruppe noch gebunden."

$$C_4HBr_2SSO_2ONa + 2\,Br_2 + H_2O =$$

$$C_4Br_4S + SO_2\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix} + 2\,HBr.$$

Ueber die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf dibromthiophensulfonsaures Natrium.

Es wurde eine abgewogene Menge pulverisirten dibromthiophensulfonsauren Natriums in kleinen Portionen successive in so viel rauchender Salpetersäure unter Umschütteln und zeitweisem Abkühlen mit Wasser gelöst, dass eine möglichst concentrirte Lösung entstand. Allmählich schied sich ein festes Reactionsprodukt ab, welches, nachdem die Lösung mit Wasser verdünnt war, mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die zurückbleibende schwach gelbliche Lösung zur Entfernung der salpetrigen Säure auf Uhrgläsern in den Exsiccator über Aetzkali gebracht. Innerhalb einiger Tage schied sich ein festes theilweise schön weisses amorphes Produkt ab, welches in noch feuchtem Zustande zur Reinigung auf Thonplatten getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt wurde zuerst wohl in Folge von Verunreinigung bei 137° aufgefunden, während der Körper in der That bei 116° schmilzt; er löste sich leicht in kaltem Wasser mit gelblicher Farbe, war löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther. Beim Erhitzen verflüchtigte er sich

und sublimirte scheinbar unzersetzt. Die qualitative Untersuchuug ergab den Nachweis von Brom und Schwefel, sowie negatives Resultat auf Stickstoff, Natrium und die Sulfonsäuregruppe.

Die Uebereinstimmung der nachstehend angeführten quantitativen Kohlenstoffbestimmung 19,98 % und des zuerst aufgefundenen Schmelzpunktes von 137° mit einem Tetrabromdithienyl führten zu der Vermuthung, dass sich entweder die αα- oder die ββ-Verbindung desselben gebildet habe. Zur näheren Untersuchung suchte ich den Körper in das entsprechende Hexabromderivat überzuführen und dessen Schmelzpunkt zu bestimmen, da sich beide Körper hierin merklich von einander unterschieden. Ein Theil des Produktes wurde mit einer concentrirten Lösung von Brom in Eisessig unter Erwärmen behandelt, ein anderer Theil dagegen mit überschüssigem Brom. Das gewünschte Perbromderivat bildete sich jedoch nicht, wie die Löslichkeit in Alkohol und der unveränderte Schmelzpunkt bewiesen. Da in dieser Richtung die Untersuchung resultatlos verlaufen war, so wurde zunächst die procentische Zusammensetzung festgestellt.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1116 gr Substanz lieferten 0,0820 gr CO_2 und 0,0407 gr H_2O, entsprechend 0,0223 gr C und 0,0045 gr H.

0,1314 gr Substanz lieferten 0,1680 gr AgBr, mithin 0,0714 gr Br.

0,2212 gr Substanz lieferten 0,0179 gr $BaSO_4$, mithin 0,0024 gr S.

C = 19,98 % : 12 = 1,665 = 3 C
H = 4,03 „ : 1 = 4,03 = 7 H
Br = 54,35 „ : 80 = 0,6793 = 1 Br
O = 21,64 „ : 16 = 1,3525 = 2 O

100,— %.

S = 1,08 % als Verunreinigung.

Dies Resultat führte zu der Annahme, dass sich eine Säure gebildet habe. In der That reagirte der Körper in Wasser gelöst stark sauer; es wurde nun versucht, durch Kochen mit Baryumhydroxyd ein Salz zu bilden, was auch gelang. Nachdem das überschüssige Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt war, wurde das Filtrat etwas eingedampft, worauf das Baryumsalz in glänzend weissen Nadeln krystallisirte. In Alkohol ist dasselbe unlöslich.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1871 gr Substanz lieferten 0,0989 gr CO_2 und 0,0334 gr H_2O, entsprechend 0,02697 gr C und 0,0037 gr H.

0,2326 gr Substanz lieferten 0,1097 gr $BaSO_2$, mithin 0,0645 gr Ba.

0,1700 gr Substanz lieferten 0,1299 gr AgBr, mithin 0,0552 gr Br.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes ergab sich daraus wie folgt:

C = 14,43 %	: 12	= 1,2025	= C_6
H = 1,98 „	: 1	= 1,98	= H_{10}
Br = 32,47 „	: 80	= 0,41	= Br_2
Ba = 27,73 „	: 137	= 0,2024	= Ba
76,61 %.			
O = 23,39 „	: 16	= 1,46	= $O_7 - 7^1/_2$
100,00 %.			

Die grosse Anzahl der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome führte zu der Annahme, dass der Körper Krystallwasser enthalte.

Eine abgewogene Menge des Salzes, 0,1207 gr, wurde $1^1/_2$—2 Stunden auf 120° erhitzt; der Gewichtsverlust betrug 0,0152 gr. Hierauf wurde das Salz noch $1^1/_2$ Stunden einer Temperatur von 140° ausgesetzt, wobei jedoch das Gewicht constant blieb.

0,1207 gr des Körpers enthielten also 0,0152 gr = 12,59 % Krystallwasser.

Die procentische Zusammensetzung des wasserfreien Salzes wurde aus derjenigen des Krystallwasser haltigen, wie folgt, berechnet:

100,— gr
%. 12,59 „ Krystallwasser

87,41 : 14,43 = 100 : x = 16,50 % C.

100,— gr
%. 12,59 „ Krrystallwasser

87,41 : 32,47 = 100 : x = 37,14 % Br.

100,— gr
⁄. 12,59 „ Krystallwasser

87,41 : 27,73 = 100 : x = 31,72 % Ba.

100,— gr ⁄. 12,59 „ Krystallwasser. — 1,98 gr Wasserstoff ⁄. 1,39 „ „ = 12,59 %.

87,41 — 0,59 gr Wasserstoff

87,41 : 0,59 = 100 : x = 0,67 % H.

Zusammenstellung:

C = 16,50 %	: 12 = 1,375	= C_6	=	72
H = 0,67 „	: 1 = 0,67	= H_4	=	4
Br = 37,14 „	: 80 = 0,4642	= Br_2	=	160
Ba = 31,72 „	: 137 = 0,23	= Ba_1	=	137
86,03 %				
O = 13,97 „	: 16 = 0,8731	= O_4	=	64
100,00 %.				437

Unter der Voraussetzung, dass dieses Baryumsalz nur das Salz einer einbasischen respective zweibasischen und nicht einer höherbasischen Säure sein könne, wie später auch bewiesen wird, war das Molekulargewicht des neutralen Baryumsalzes wenigstens schon durch die Analyse ermittelt; es konnte daher die Anzahl der Moleküle Krystallwasser berechnet werden, indem 0,1207 gr Substanz durch Erhitzen 0,0152 gr Wasser verloren hatten. Es waren 0,1055 gr wasserfreies Salz mit 0,0152 gr Krystallwasser verbunden oder mit 14,4 Procenten. Es kamen mithin auf 1 Molekül Baryumsalz von der

Molekulargrösse 437 etwa $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

Bevor die Constitution der Substanz näher aufgeklärt wurde, versuchte ich zunächst das Molekulargewicht der freien Säure zu bestimmen.

Alle Versuche, die Basicität derselben auf chemischem Wege zu ermitteln, und zwar durch Bildung eines Doppelsalzes, führten jedoch zu keinem gewissen Resultate. Bei dieser Untersuchung wurden verschiedene Salze gewonnen: das neutrale Natriumsalz ist unlöslich in absolutem Alhohol und leicht löslich in kaltem Wasser, aus welchem es sich in schönen weissen Krystallen abscheidet. Das Silbersalz ist löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Beim Erhitzen explodirt es. Das Molekulargewicht wurde nun nach einer anderen Methode, und zwar durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig zu ermitteln versucht. Gleich der erste Versuch führte zu einem genauen Resultate und stimmte zufällig ganz und gar mit dem Molekulargewicht der einbasischen Säure 151 überein.

Aus der Berechnung der Molekularformel des Baryumsalzes 437 ergiebt sich, indem man nämlich die Atomgewichte zweier Wasserstoffatome = 2 für das Atomgewicht eines Baryumatomes 137 einsetzt, für eine zweibasische Säure die Molekularformel 302, also für eine einbasische Säure die Hälfte derselben 151.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

0,3621 gr Substanz in 34,466 gr Eisessig gelöst ergaben eine Lösung von 1,05 %.

Gefrierpunkt der Lösung 3,12

" " " 3,13

Mittel von 6,25 = 3,125

Gefrierpunkt des Eisessigs 3,39

" der Lösung 3,12

Gefrierpunktserniedrigung 0,27

$$\frac{1,05 \times 39}{0,27} = 40,95 : 0,27 = 151.$$

Auch die folgenden Bestimmungen bestätigten die Annahme, dass eine einbasische Säure vorlag.

Ob die Säure eine gesättigte oder ungesättigte sei, liess sich noch nicht mit Sicherheit bestimmen, da nach den früheren Versuchen weder überschüssiges Brom noch Brom in Eisessiglösung auf den Körper eingewirkt hatte. Zunächst wurde nun die Litteratur durchgesehen, ob nicht die Säure schon bekannt war, schliesslich wurde eine auffällige Uebereinstimmung mit der β-Bromacrylsäure gefunden. Dieselbe liefert jedoch bei der Einwirkung von Brom in Chloroform-Lösung eine bromreichere Verbindung, während es noch fraglich war, ob die Säure Brom aufnahm. Jedoch bei der Einwirkung von Brom auf eine Chloroformlösung derselben schied sich eine neue Verbindung, ein Oel ab, während bei den früheren Versuchen mit Brom in Eisessiglösung die Verbindung im festen Zustande wieder erhalten war.

Folgende Thatsachen beweisen die Identität der Säure mit der β-Bromacrylsäure.

1. Procentische Zusammensetzung der Ba-Salze, wasserfrei.

Gefunden:	Berechnet:
C = 16,50 %.	C = 16,48 %.
H = 0,67 „	H = 0,92 „
Br = 37,14 „	Br = 36,62 „
Ba = 31,72 „	Ba = 31,33 „
O = 13,97 „	O = 14,65 „
100,— %.	100,— %.

2. Molekulargewichtsbestimmung.

3. Schmelzpunktbestimmung.

4. Löslichkeit in Aether, Alkohol, Wasser und Chloroform.

5. Explosivität des Silbersalzes.

6. Löslichkeit desselben in Wasser und verdünntem Alkohol.

7. Durch Einwirkung von Brom auf eine Chloroformlösung der Säure entsteht ein Oel.

Die ursprüngliche salpetersaure Lösung wurde wiederholt nach dem Verdünnen mit Wasser zwecks Entfernung der Salpetersäure zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Aus dieser Lösung schieden sich beim Verdunsten kleine gelbliche Wärzchen ab. Der Körper verpufft beim Erhitzen und schmilzt nicht unzersetzt. Derselbe konnte nicht quantitativ bestimmt werden, da er nur in ganz geringer Menge auskrystallisiert war und

später trotz mannigfacher Aenderungen der Temperatur und Concentration bei der Darstellung nicht wieder erhalten werden konnte. Indes ergab die qualitative Untersuchung schon genügenden Aufschluss. Die Anwesenheit von Brom, Natrium sowie von Stickstoff wurde nachgewiesen; desgleichen wurde die Sulfonsäuregruppe mit conc. Salzsäure im Rohr abgespalten und durch die Fällung als Baryumsulfat erkannt. Die gelbliche Farbe und die Verpuffung deuteten darauf hin, dass eine Nitroverbindung vorlag. Der Körper dürfte demnach ein nitrodibromthiophensulfonsaures Natrium sein.

Beim Auskochen der Rückstände der salpetersauren Lösungen anderer Partien mit Alkohol schieden sich statt dieses Körpers feine weisse Nadeln ab. Dieses neue Produkt enthielt merkwürdiger Weise weder Sehwefel noch Brom noch Stickstoff.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2184 gr Substanz lieferten 0,162 gr CO_2 und 0,0989 gr H_2O, mithin 0,0442 gr C und 0,01098 gr H.

$$C = 20{,}24\ \% : 12 = 1{,}686 = C_1$$
$$H = 5{,}04\ \text{„} : 1 = 5{,}04 = H_3$$
$$25{,}28\ \%$$
$$O = 74{,}72\ \text{„} : 16 = 4{,}67 = O_3$$
$$100{,}—\ \%$$

Da die Substanz den Schmelzpunkt von 102° zeigte und ausserdem stark sauer reagierte, so entstand unter andern die Vermuthung, dass sich Oxalsäure gebildet habe. In der That bildete die

Säure ein in Essigsäure unlösliches Kalksalz und reducierte beim Erwärmen Kaliumpermanganat-Lösung nach Zusatz einiger Tropfen conc. Schwefelsäure. Auch die Krystalle verwitterten augenscheinlich und machten dadurch das geringe Abweichen der Elementaranalyse erklärlich.

Procentische Zusammensetzung der Oxalsäure incl. $2\,H_2O$.

Gefunden:	Berechnet:
C = 20,24 %	C = 19,04 %
H = 5,04 „	H = 4,76 „
O = 74,72 „	O = 76,2 „
100,— %.	100,— %.

Der Verlauf der ganzen Reaction ist kurz folgender.

In Folge der Einwirkung rauchender Salpetersäure bildete sich bei Eiskühlung mit unter wenig dibromnitrothiophensulfonsaures Natrium, während grösstentheils der Ring unter Bildung von β-Bromacrylsäure gesprengt wurde. Bei schwächerer Kühlung respective schwachem Erwärmen wurde ebenfalls der Ring unter Bildung von β-Bromacrylsäure gesprengt, und ein Theil der Substanz zu Oxalsäure oxydirt.

Von den Condensationsprodukten des Thiophens[1] sind verschiedene ganz analog denen des Benzols dargestellt worden. Das Dithienylmethan war entsprechend dem Diphenylmethan nach der Methode von v. Bayer aus Methylal und Thiophen gewonnen. Ebenfalls war das Phenylthienylmethan aus Benzylalkohol und Thiophen nach der Methode von V. Meyer analog dem Diphenylmethan aus Benzylalkohol und Benzol erhalten. Auch das Diphenylthienylmethan war auf die gleiche Art wie das Triphenylmethan aus Benzhydrol und Thiophen bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd dargestellt. Ferner war das Dithienylphenylmethan vor kurzem in analoger Weise aus Benzaldehyd und Thiophen mittelst Phosphorpentoxyd von A. Töhl[2] und A. Nahke gewonnen worden.

Im Anschluss hieran wurden mit den Substitutionsprodukten des Benzaldehyds und dem Thiophen analoge Condensationsversuche durch Phosphorpentoxyd unternommen.

---

[1]) V. Meyer Thiophengruppe.
[2]) Ber. 29, 2205.

Anisoldithienylmethan.

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\ \diagdown CH\end{matrix} = (C_4H_3S)_2.$$

Diese Verbindung wird nach folgender Reactionsgleichung erhalten:

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\ CO\\ H\end{matrix} + 2\ C_4H_4S =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\ \diagdown CH\end{matrix} = (C_4H_3S)_2 + H_2O.$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 22 gr Thiophen in ca. 15 ccm wasserfreien Petroläthers gelöst; darauf wurde die Hälfte mehr als die berechnete Menge Phosphorpentoxyd hinzugefügt, und schliesslich wurden 18 gr Anisaldehyd zugegossen.

Die Mischung wurde, da nur eine geringe Reaction eintrat, zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schliesslich war starke Verharzung eingetreten. Die Petrolätherlösung wurde abgegossen und der fractionierten Destillation unterworfen. Nachdem etwas Thiophen übergegangen war, schied sich aus einer hoch siedenden Fraction ein festes Produkt ab, welches allem Anscheine nach der neue Körper war. Da derselbe also in Petroläther löslich war, so wurde der harzige Rückstand, nach dem er durch Wasser von der Phosphorsäure und durch Destillation vom Thiophen getrennt war, mit Petroläther ausgekocht. Das durch Destillation gewonnene feste Produkt wurde ebenfalls in Petroläther gelöst; beide Lösungen wurden darauf zwecks Entfernung eventuell

gebildeter Anissäure mit Kalilauge stark geschüttelt und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Noch vorhandenen Anisaldehyd kann man durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung nur äusserst schwierig trennen. Zweckmässig benutzt man Petrolätherlösung, aus welcher sich der neue Körper am besten auf grossen Uhrgläsern zuerst abscheidet, worauf man die Mutterlauge abgiesst. Aus dem Rückstande der Letzteren wird durch ein bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol der neue Körper in bräunlich weissen Warzen erhalten.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 92°; er ist leicht löslich in Alkohol sowie Benzol, schwerer in Aether und Petroläther, unlöslich in Wasser. Angezündet verbrennt er mit leuchtender Flamme und siedet nicht unzersetzt.

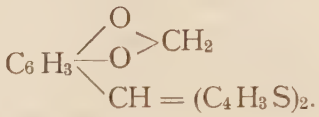
Zur Schwefelbestimmung wurde der Körper 36 Stunden mit rauchender Salpetersäure im Schiessrohr auf 220° erhitzt[1].

0,1892 gr Substanz ergaben 0,3105 $BaSO_4$, entsprechend 0,0426 gr S.

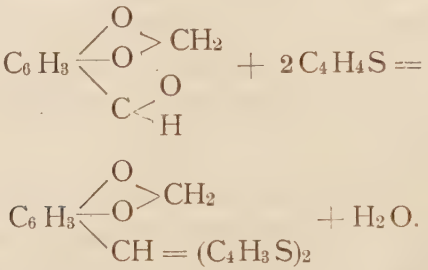
Gefunden:	Berechnet:
22,52 %.	22,38 %.

[1]) Die Kohlenstoffbestimmung dieser sowie der folgenden Substanzen lässt sich nur äusserst schwierig mit pulverisirtem Kaliumdichromat bestimmen.

Methylenbrenzcatechindithienylmethan.



Diese Verbindung wird nach folgender Reactionsgleichung erhalten:



Zur Darstellung wurden 17 gr Thiophen in ca. 12 ccm wasserfreien Petroläthers gelöst und die Hälfte mehr als die berechnete Menge Phosphorpentoxyd zugegeben; schliesslich wurden 15 gr Piperonal hinzugefügt und das Gemisch, da es ebenfalls nur schwach reagirte, 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Auch dieses Mal trat Verharzung ein. Die Petrolätherlösung wurde abgegossen, das Thiophen entfernt und der Rückstand mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, in der Hoffnung, den neuen Körper im festen Zustande zu erhalten. Der Alkohol erwies sich in diesem Falle am zweckmässigsten, insofern er die in Petroläther löslichen Harze nicht oder nur wenig mit aufnahm. Beim Verdunsten schieden sich zuerst die Verunreinigungen

ab, worauf die Mutterlauge abgegossen wurde, aus welcher sich ein Körper in feinen Nadeln abschied. Der harzige Rückstand wurde nun durch Wasser von der Phosphorsäure und durch Destillation vom Thiophen getrennt und darauf mit Alkohol ausgekocht. Das aus Alkohol gewonnene Produkt wurde in Petroläther gelöst und mit Kalilauge und Natriumbisulfitlösung behandelt zwecks Trennung vom Piperonal und eventuell gebildeter Säure. Zuletzt wurde der Körper nochmals aus Alkohol krystallisirt und in feinen röthlich weissen Nadeln erhalten.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 96°.

Er siedet nicht unzersetzt; löslich ist er ferner noch in Aether und Petroläther, unlöslich in Wasser. Der Körper riecht sehr aromatisch, besonders beim Erhitzen mit Wasser.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde derselbe 36 Stunden auf 220° mit rauchender Salpetersäure im Schiessrohr erhitzt.

0,1162 gr Substanz ergaben 0,182 gr $BaSO_4$, mithin 0,025 gr S.

Berechnet:	Gefunden:
21,33 %.	21,51 %.

Orthochlorphenyldithienylmethan.

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\CH\end{cases} = (C_4H_3S)_2.$$

Diese Verbindung wird nach folgender Reactionsgleichung erhalten:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown C\begin{matrix}O \\ H\end{matrix}\end{matrix} + 2C_4H_4S =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}Cl \\ CH\end{matrix} = (C_4H_3S)_2 + H_2O.$$

Um diesen Körper darzustellen, wurden 18 gr Thiophen in ca. 12 ccm wasserfreien Petroläthers gelöst, die Hälfte mehr als die berechnete Menge Phosphorpentoxyd hinzugefügt und schliesslich 15 gr Orthochlorbenzaldehyd zugegossen. Die Einwirkung war bedeutend heftiger als bei den früher erwähnten Körpern; der Petroläther kam zuletzt in Folge der Wärmeentwickelung stark ins Sieden. Das Gemisch wurde so am Rückflusskühler sich selbst überlassen und nur ab und zu, wenn die Destillation nachliess, auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach zwei Stunden war ebenfalls eine starke Verharzung eingetreten. Die Petrolätherlösung wurde abgegossen und das Thiophen abdestillirt: der Rückstand wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt in der Absicht, ein krystallinisches Produkt zu erhalten.

Eine Mischung von 100 Theilen 95 % Alkohol und 25 Theilen Wasser erwies sich am geeignetsten, da sich hierin die Harze nur wenig lösten. Aus der Alkohollösung schied sich zunächst noch etwas Harz ab, während aus der dekantirten Mutterlauge der neue Körper in schönen weissen Nadeln krystallisirte.

Der Harzrückstand wurde nun zunächst von der Phosphorsäure und dem Thiophen getrennt und dann mit der erwähnten Mischung von Alkokol und Wasser

zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die krystallinischen Alkoholrückstände wurden nun in Petroläther gelöst und mit Kalilauge erwärmt und geschüttelt, um eventuell gebildete Orthochlorbenzoësäure zu entfernen. Der Petrolätherrückstand muss noch einige Male aus Alkohol eventuell durch Fällen mit Wasser umkrystallisirt werden, bevor der neue Körper rein erhalten wird.

Es krystallisirt, wie erwähnt, in glänzend weissen Nadeln und schmilzt bei 62°.

Zur Schwefelbestimmung wurde der Körper 36 Stunden auf 220° mit rauchender Salpetersäure im Schiessrohr erhitzt.

0,1979 gr Substanz gaben 0,3135 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0431 gr S.

Gefunden:	Berechnet:
21,78 %.	22,03 %.

Die Chlor-Bestimmung wurde ebenfalls im Schiessrohr ausgeführt, indem der Körper mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat 36 Stunden über 200° erhitzt wurde.

0,1415 gr Substanz ergaben 0,0692 gr AgCl, entsprechend 0,0171 gr Cl.

Gefunden:	Berechnet:
12,08 %.	12,22 %.

Ueber die Einwirkung von Thiophen auf Cuminol bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd.

Es wurden 11½ gr Thiophen in ca. 8 ccm wasserfreien Petroläthers gelöst, darauf die Hälfte mehr als die berechnete Menge Phosphorpentoxyd hinzugethan und zuletzt 10 gr Cuminol zu der Mischung gegossen. Die Reaction war nur schwach; das Gemisch wurde daher ebenfalls 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Auch dieses Mal war starke Verharzung eingetreten. Die Petrolätherlösung wurde abgegossen: der harzige Rückstand, von der Phosphorsäure befreit, wurde in Petroläther gelöst. Die beiden Petrolätherlösungen wurden jetzt der fractionirten Destillation unterworfen, nachdem sie vorher mit Chlorcalcium getrocknet waren. Es wurden drei verschiedene Fractionen aufgefangen. Die Erste bis ca. 90° enthielt Petroläther und Thiophen. Das Thermometer stieg darauf allmählich bis 280°; dieser Theil enthielt vorwiegend Cuminol, während der letzte Theil von 280° ab ein neues höher siedendes Produkt enthielt. Die dritte Fraction wurde ½ Stunde mit Natriumbisulfitlösung behandelt, um beigemengtes Cuminol zu entfernen. Ebenfalls wurde dieselbe mit Kalilauge geschüttelt zwecks Entfernung eventuell gebildeter Cuminsäure. Das zurückgebliebene Oel wurde mit Petroläther extrahirt und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Petroläthers wurde das Oel in Vacuum fractionirt. Bei 10 mm Druck schien der Körper constant bei 160—165° zu sieden; es wurde daher von diesem Destillate eine Schwefel-

bestimmung ausgeführt. Da die Substanz schwer oxydirbar war, so wurde ein Theil 36 Stunden auf 220° mit rauchender Salpetersäure im Schiessrohr erhitzt. Die Analyse ergab 16,06 % S, während für den neuen Körper 21,48 % S berechnet waren. Vermuthlich sollte sich nämlich ein Paraisopropylphenyldithienylmethan gebildet haben. Das letzte Destillat wurde nochmals der fractionirten Destillation unterworfen; bei 22 mm Druck wurden 3 Fractionen aufgefangen bis 170°, von 170—185° und von 185—195°. Von den beiden letzten Partien wurden Schwefelbestimmungen gemacht. Die Fraction von 170—185° ergab 17,33 % S, die Fraction von 185—195° ergab 19,82 % S. Die am höchsten siedende Fraction stimmte daher am annäherndsten, differirte jedoch noch um 1½ %. Ein höher siedendes Destillat ohne Zersetzung konnte nicht erhalten werden.

Ueber die Einwirkung von Thiophen auf Metanitrozimmtaldehyd bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd.

Zunächst wurde Metanitrozimmtaldehyd dargestellt.

100 gr Metanitrobenzaldehyd[1] werden in 2 Litern Alkohol gelöst; die Lösung wird mit 4 Litern Wasser versetzt und die so entstandene milchige Flüssigkeit sofort mit 35 gr käuflichen Acetaldehyds

[1]) Ber. 18, 484.

und 70 gr 10procentiger Natronlauge vermischt. Die Reaction beginnt alsbald; die Mischung färbt sich dunkelbraun, und der Metanitrozimmtaldehyd scheidet sich in Flocken aus, welche von einem Oele durchtränkt sind. Nach 12 Stunden ist die Reaction beendet. Letzterer wird nun abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 30—40° getrocknet. Zur weiteren Reinigung wäscht man ihn mit wenig Aether, um das mitentstandene Oel zu entfernen. Schliesslich krystallisirt man den Körper aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der theoretischen.

Es wurden 10 gr Thiophen in wenig Petroläther gelöst, die Hälfte mehr als die berechnete Menge Phosphorpentoxyd hinzugethan und zuletzt eine concentrirte Chloroformlösung von $10^1/_2$ gr Metanitrozimmtaldehyd auf die Mischung gegossen. Die Reaction war kaum merkbar; man liess daher das Gemenge 2 Stunden am Rückflusskühler kochen. Es war ebenfalls Verharzung eingetreten. Die Chloroformlösung wurde abgegossen, das Thiophen abdestillirt, und der Rückstand mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Aus Benzol schied sich schliesslich ein amorphes Produkt ab, welches sich jedoch gleich wieder in eine unreine ölige Masse verwandelte. Da es möglich war, dass das neue Produkt vielleicht ähnlich wie der Zimmtaldehyd HCl anlagerte, so wurde in kalte und warme Benzollösung HCl eingeleitet, in der Hoffnung auf diese Weise ein krystallinisches Additionsprodukt zu erhalten; jedoch der Versuch blieb ohne Erfolg. Da

der neue Körper ähnlich wie der Aldehyd in Eisessig löslich sein konnte, so wurden die Harzrückstände ½ Stunde mit Eisessig am Rückflusskühler ausgekocht. Zu der Lösung wurde Brom gesetzt, um eventuell ein Additionsprodukt zu erhalten. Darauf wurde dieselbe auf grossen Uhrgläsern in der Kälte der Zugluft zur Verdunstung ausgesetzt. Es schied sich ein amorphes gelbliches Produkt ab, welches auf Thonplatten getrocknet wurde. Das Produkt wurde auf Schwefel und Stickstoff untersucht und ergab positive Resultate. Der Körper musste jedoch noch vom Aldehyd und der entsprechenden Säure getrennt werden und verharzte bei der Behandlung mit Kalilauge und Natriumbisulfitlösung gänzlich. Von weiteren Versuchen wurde abgesehen.

Ueber die Einwirkung von Metanitrocuminol auf Thiophen bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd.

Zur Darstellung des Metanitrocuminols[1] lässt man 25 gr Cuminol in die zwanzigfache Menge eines Gemisches von 2 Theilen conc. Schwefelsäure und 1 Theile rauchender Salpetersäure unter starkem Schütteln eintropfen, während man so stark kühlt, dass die Temperatur etwa 10° C. nicht überschreitet. Die Lösung wird dann in viel Eiswasser gegossen, in welchem sich ein Oel abscheidet; dasselbe er-

[1]) Ber. 12, 76.

starrte allmählich krystallinisch. Der Körper wird mit Sodalauge erwärmt und mit Wasser gewaschen und durch einmalige Krystallisation aus Alkohol rein erhalten. Die Ausbeute ist eine recht gute.

Zu einer Lösung von 12 gr Thiophen in wenig wasserfreiem Aether wurde die Hälfte mehr als die berechnete Menge Phosphorpentoxyd gegeben und eine concentrirte Aetherlösung von 12 gr Metanitrocuminol hinzugegossen.

Nach längerem Kochen am Rückflusskühler entstand nur eine rötliche Färbung. Da die Reaction nur sehr schwach vor sich ging, so wurde die Mischung 4 Stunden gekocht. Zuletzt war Verharzung eingetreten. Der Rückstand wurde mit den verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Jedoch Krystalle konnten auf keine Weise erhalten werden. Sehr wahrscheinlich wirkten die Körper zu schwach auf einander ein; es wurde deshalb der Aldehyd in der höher siedenden Chloroformlösung mit der entsprechenden Menge Thiophen und Phosphorpentoxyd 2 Stunden am Rückflüsskühler gekocht. Auch dieses Mal konnte beim Behandeln des Harzrückstandes mit den verschiedenen Lösungsmitteln Aether, Petroläther, Alkohol etc. kein krystallisirtes Produkt erhalten werden. Auch verschiedene andere Versuche führten zu keinem Resultate.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.